

New use of trans,trans-1,4-di:acyloxy-1,3-butadiene compounds as bleach activators - especially useful for peroxy bleaches in e.g. textile detergents, cleaning agents, washing up liquids or disinfectants, have high bleach activating effect at low temperatures

Patent Number : DE19616767

International patents classification : C11D-003/19 C11D-003/395 A61K-033/40 C11D-003/60

* **Abstract :**
DE19616767 A Use of trans,trans-1,4-diacyloxy-1,3-butadiene compounds (I) as activators for preferably inorganic peroxy compounds in oxidising-, washing-, or cleaning agents or disinfectant solutions is new.
USE - (I) are useful for bleaching coloured stains during the washing of textiles (preferably in aqueous solutions containing surfactants) or in cleaning solutions for hard surfaces (especially for washing dishes) (claimed). (I) can also be used in hair or textile bleaches.
ADVANTAGE - (I) have a higher bleach activating effect than other 1,4-dioxytoxy-1,3-butadiene isomers or isomer mixtures and enable bleaching to be carried out at relatively low temperatures, even below 45 deg. C. (Dwg.0/0)

* Publication date :

Patent Family : DE19616767 A1 19971106 DW1997-51 C11D-003/395 8p * AP: 1996DE-1016767 19960426
WO9741200 A1 19971106 DW1997-51 C11D-003/39 Ger 24p
AP: 1997WO-EP01929 19970417 DSNW: JP US DSRW: AT BE
CH DE DK ES FI FR GR IE IT LU MC NL PT SE

Priority No. : 1996DE-1016767 19960426

Covered countries : 19

Publications count : 2

* **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA
Inventor(s) : KUESTER H; NITSCH C; PEGELOW U; RIEBE H;
WILDE A

* **Accession codes :**

Accession No. : 1997-551018 [51]
Sec. Acc. n° CPI : C1997-175949

* **Derwent codes :**

Manual code : CPI: D08-B06 D11-B01D
D11-D01A D11-D01B E10-G02G2
Derwent Classes : D15 D21 E19

* **Update codes :**

Basic update code : 1997-51
Equiv. update code : 1997-51

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 196 16 767 A 1

⑯ Int. Cl. 6:
C 11 D 3/39
C 11 D 3/39
C 11 D 3/60

DE 196 16 767 A 1

⑯ Aktenzeichen: 196 16 767.1
⑯ Anmeldetag: 26. 4. 96
⑯ Offenlegungstag: 6. 11. 97

⑯ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑯ Erfinder:
Wilde, Andreis, Dr., 40589 Düsseldorf, DE; Küster, Harald, 40625 Düsseldorf, DE; Pegelow, Ulrich, Dr., 40597 Düsseldorf, DE; Riebe, Hans-Jürgen, Dr., 40724 Hilden, DE; Nitsch, Christian, Dr., 40591 Düsseldorf, DE

⑯ Bleichaktivatoren für Wasch- und Reinigungsmittel

⑯ Die Aktivierung von Persauerstoffverbindungen, insbesondere im Rahmen des Bleichens von Farbenschmutzungen beim Waschen von Textilien sowie Reinigen harter Oberflächen, gelingt besonders wirksam durch die Verwendung von trans,trans-1,4-Dicetoxy-1,3-butadienen.

DE 196 16 767 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen
BUNDESDRUCKEREI 09. 97 702 045/169

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von trans,trans-1,4-Diacyloxy-1,3-butadienen als Bleichaktivatoren zur Aktivierung von Persauerstoffverbindungen, insbesondere zum Bleichen von Farbschmutzunzügen beim Waschen von Textilien, sowie Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die derartige Bleichaktivatoren enthalten.

Anorganische Persauerstoffverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid und feste Persauerstoffverbindungen, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, wie Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat, werden seit langem als Oxidationsmittel zu Desinfektions- und Bleichzwecken verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten Lösungen stark von der Temperatur ab; so erzielt man beispielsweise mit H_2O_2 oder Perborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 80°C eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien. Bei niedrigeren Temperaturen kann die Oxidationswirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen durch Zusatz sogenannter Bleichaktivatoren verbessert werden, die in der Lage sind, unter den angesprochenen Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonäsuren zu liefern und für die zahlreiche Vorschläge, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylderivate, beispielsweise mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetracetylhexylendiamin, acylierte Glykولuril, insbesondere Tetraacetylglykولuril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrazazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylaminde und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalic anhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natriumnonanoxyloxybenzolsulfonat, Natrium-isononanoxyloxybenzolsulfonat, O-acylierte Zuckerkarboxylate, wie Pentaacetylglukose, und N-acylierte Lactame, wie N-Benzoylcyclolactam, in der Literatur bekannt geworden sind. Durch Zusatz dieser Substanzen kann die Bleichwirkung wäßriger Peroxidflotten so weit gesteigert werden, daß bereits bei Temperaturen um 60°C im wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidflotte allein bei 95°C eintreten.

Im Bemühen um energiesparende Wasch- und Bleichverfahren gewinnen in den letzten Jahren Anwendungstemperaturen deutlich unterhalb 60°C, insbesondere unterhalb 45°C bis herunter zur Kaltwassertemperatur an Bedeutung.

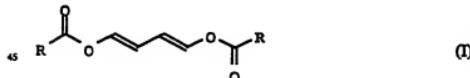
Bei diesen niedrigen Temperaturen ist die Wirkung der bisher bekannten Aktivatorverbindungen in der Regel erkennbar nach. Es ist deshalb nicht an Bestrebungen gegeben, für diesen Temperaturbereich wirksamere Aktivatoren zu entwickeln, ohne daß es bei einem fiberzeugenden Erfolg zu verzögerten gewesen wäre.

In den europäischen Patentanmeldungen EP 0 092 932 A1 und EP 0 122 763 A2 ist der Einsatz von Esternen wie 1,4-Diacyloxy-1,3-butadien neben einer Vielzahl von anderen Substanzen als Bleichaktivatoren empfohlen worden. Überzeichnungen wurde nun gefunden, daß die trans/trans-Isomeren dieser Substanzklasse eine deutlich höhere bleichaktivierende Wirkung aufweisen als andere Isomere oder Isomerengemische.

Gegenstand der Erfindung ist demgemäß die Verwendung von trans,trans-1,4-Diacyloxy-1,3-butadienen als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen.

Bei den erfundungsgemäß einzusetzenden Substanzen handelt es sich um Verbindungen nach Formel I, die in der Lage sind, bei der Perhydrolyse Peroxocarbonäuren mit vorzugsweise 1 bis 18, insbesondere 2 bis 12 C-Atomen abzuspalten.

40



In den Verbindungen gemäß Formel I steht R für Wasserstoff, einen Aryl-, Alkyl-, Alkenyl- oder Cycloalkylrest mit 1 bis 17 C-Atomen. Bevorzugt sind die Verbindungen nach Formel (I) mit R = Phenyl-C₁-bis-C₁₁-Alkyl, 9-Decenyl und deren Gemische, wobei die Alkylreste linear oder verzweigtet sein können. Unter den Verbindungen der Formel (I) mit linearen Alkylresten R sind solche mit 1 bis 9 C-Atomen im Alkylrest R besonders bevorzugt.

Mischungen von verschiedenem Peroxocarbonäuren abspaltenden Verbindungen gemäß Formel I, insbesondere solchen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzoësäure und/oder Peroxocarbonäuren mit 1 bis 5 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben, mit solchen, die unter Perhydrolysebedingungen lineare oder verzweigtkettige Peroxocarbonäuren mit 6 bis 18 C-Atomen, insbesondere 7 bis 12 C-Atomen ergeben, werden in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung eingesetzt. Zum Einsatz in teilchenbringenden Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln sind die erfundungsgemäß zu verwendenden Substanzen gemäß Formel I vorzugsweise bei Raumtemperatur fest.

Die erfundungsgemäß einzusetzenden Verbindungen wie trans,trans-1,4-Diacetoxyl-1,3-butadien können gemäß oder analog den aus den Veröffentlichungen von B. M. Trost et al., J. Org. Chem. 43 (1978), S. 4559–4564 oder von R. M. Carlson und R. K. Hill, Org. Synth. 50 (1970), S. 24–27 bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die trans,trans-1,4-Diacetoxyl-1,3-butadiene werden vorzugsweise zum Bleichen von Farbschmutzunzügen beim Waschen von Textilien, insbesondere in wäßriger, tensidhaltiger Flotte, verwendet. Die Formulierung "Bleichen von Farbschmutzunzügen" ist dabei in ihrer weitesten Bedeutung zu verstehen und umfaßt sowohl das Bleichen von sich auf dem Textil befindenden Schmutz, das Bleichen von in der Waschflotte befindlichen, vom Textil abgelösten Schmutz als auch das oxidative Zersetzen von sich in der Waschflotte befindenden Textil-

ben, die sich unter den Waschbedingungen von Textilien ablösen, bevor sie auf andersfarbige Textilien aufziehen können.

Eine weitere bevorzugte Anwendungsform gemäß der Erfindung ist die Verwendung von trans,trans-1,4-Dicycloxy-1,3-butadien in Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, zum Bleichen von gefärbten Ainschmutzungen. Auch dabei wird unter dem Begriff der Bleiche sowohl das Bleichen von sich auf der harten Oberfläche befindenden Schmutz, insbesondere Tee, als auch das Bleichen von in der Geschirrspülöle befindlichem, von der harten Oberfläche abgelösten Schmutz verstanden.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die ein trans,trans-1,4-Dicycloxy-1,3-butadien als Bleichaktivator enthalten und ein Verfahren zur Aktivierung von Persauerstoffverbindungen unter Einsatz eines derartigen trans,trans-1,4-Dicycloxy-1,3-butadien-Bleichaktivators.

Bei dem erfundungsgemäßen Verfahren und im Rahmen einer erfundungsgemäßen Verwendung können die trans,trans-1,4-Dicycloxy-1,3-butadiene als Aktivatoren oberhalb dort eingesetzt werden, wo es auf eine besondere Steigerung der Oxidationswirkung anorganischer Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen ankommt, beispielsweise bei der Bleiche von Textilien, Haaren oder harten Oberflächen, bei der Oxidation organischer oder anorganischer Zwischenprodukte und bei der Desinfektion.

Die erfundungsgemäße Verwendung besteht im wesentlichen darin, Bedingungen zu schaffen, unter denen eine Persauerstoffverbindung und ein trans,trans-1,4-Dicycloxy-1,3-butadien miteinander reagieren können, mit dem Ziel, stärker oxidierend wirkende Folgeprodukte zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn die Reaktionspartner in wässriger Lösung aufeinandertreffen. Dies kann durch separate Zugabe der Persauerstoffverbindung und des Bleichaktivators in separater Form zu einer gegebenenfalls wasch- oder reinigungsmittelhaltigen Lösung geschehen. Besonders vorteilhaft wird das erfundungsgemäße Verfahren jedoch unter Verwendung eines erfundungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittels, das den Bleichaktivator gemäß Formel I und gegebenenfalls ein peroxidisches Oxidationsmittel enthält, durchgeführt. Die Persauerstoffverbindung kann auch separat, in Substanz oder vorzugsweise wässrige Lösung oder Suspension, zu Wasch-, Reinigungs- beziehungsweise Desinfektionslösung zugegeben werden, wenn ein persauerstofffreies Mittel verwendet wird.

Je nach Verwendungszweck können die Bedingungen weit variiert werden. So kommen neben rein wässrigen Lösungen auch Mischungen aus Wasser und geeigneten organischen Lösungsmitteln als Reaktionsmedium in Frage. Die Einsatzmengen an Persauerstoffverbindungen werden im allgemeinen so gewählt, daß in den Lösungen zwischen 10 ppm und 10% Aktivpersauerstoff, vorzugsweise zwischen 50 und 5000 ppm Aktivpersauerstoff vorhanden sind.

Auch die verwendete Menge an Bleichaktivator gemäß Formel I hängt vom Anwendungszweck ab. Je nach gewünschtem Aktivierungsgrad wird soviel des erfundungsgemäßen zu verwendenden Bleichaktivators gemäß Formel I eingesetzt, daß 0,03 Mol bis 1 Mol, vorzugsweise 0,1 Mol bis 0,5 Mol Bleichaktivator pro Mol Persauerstoffverbindung zum Einsatz kommen, doch können in besonderen Fällen diese Grenzen auch über- oder unterschritten werden.

Ein erfundungsgemäßes Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel enthält vorzugsweise 0,2 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% Bleichaktivator gemäß Formel I neben üblichen, mit dem Bleichaktivator verträglichen Inhaltsstoffen. Die erfundungsgemäße zu verwendenden aktivierenden Substanzen können in im Prinzip bekannter Weise an Trägerstoffen adsorbiert und/oher in Hülleubauten eingebettet sein.

Die erfundungsgemäße Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer dem erfundungsgemäß zu verwendenden Bleichaktivator gemäß Formel I im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfundungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitel können insbesondere Bauidersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, organische und/oder insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen, wasserlösliche organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergrauungshilfstoffe, Farbstoffübertragungsbilbitionen, Schaumregulatoren, zusätzliche Persauerstoff-Aktivatoren, Farb- und Duftstoffe enthalten.

Ein erfundungsgemäßes Desinfektionsmittel kann zur Verstärkung der Desinfektionswirkung gegenüber speziellen Keimen zusätzlich zu den bisher genannten Inhaltsstoffen übliche antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Derartige antimikrobielle Zusatzstoffe sind in den erfundungsgemäßes Desinfektionsmittel vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten.

Zusätzlich zu den erfundungsgemäß zu verwendenden Bleichaktivatoren, insbesondere gemäß Formel I, können übliche eingangs genannte Substanzen, die unter Perhydrollysebedingungen Peroxocarbonsäuren bilden, und/oher übliche die Bleiche aktivierende Übergangsmetallkomplexe eingesetzt werden.

Als geeignete Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persaurale Salze organischer Säuren, wie Phthalimidoperacapsäure, Perbenzoësäure oder Salze der Diperdodecanäsure, Wasserstoffperoxid und unter den Wasch- beziehungsweise Reinigungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oher Persilikat, in Betracht. Sofern festes Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Die Persauerstoffverbindungen können als solche oder in Form dieser enthaltender Mittel, die prinzipiell alle üblichen Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittelbestandteile enthalten können, zu der Wasch- beziehungsweise Reinigungsange zugegeben werden. Besonders bevorzugt wird Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat oder Wasserstoffperoxid in Form wässriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt. Falls ein erfundungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel Persauerstoffverbindungen enthält, sind diese in Mengen von vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorhanden, während in den

erfungsgemäß Desinfektionsmittel vorzugsweise von 0,5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, an Persauerstoffverbindungen enthalten sind.

Die erfundungsgemäßes Mittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen.

5 Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Etheroxylierungsund/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkyleitteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Etheroxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkyl-aminen, vicinales Diolen, Fettsäureestern und Fettsäureamiden, die hinsichtlich des Alkyleitteils den genannten langketigen Alkobolderivaten entsprechen, sowie von 10 Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkyleitteil branchieren.

Geignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen mit bevorzugt Alkalionen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalisalze der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derrivative Fettsäuren können auch in nicht vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Tensiden des Sulfat-Typs gehören die Salze der 15 Schwefelsäurehalberster von Fettsäkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatiertungsprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigstem Etheroxylierungsgrad. Zu den verwendungsbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkyleitteil, Alkan sulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 14 C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monoolefine mit Schwefeltetraoxid entstehen, sowie alpha-Sulfotetrasäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethylester oder -ethylester entstehen.

Derartige Tenside sind in den erfundungsgemäß Reinigungs- oder Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten, während die erfundungsgemäßes Desinfektionsmittel wie auch erfundungsgemäßes Mittel zur Reinigung von Geschirr vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Tenside, enthalten.

Ein erfundungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronsäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolykarbonsäuren, insbesondere Methylglycidolcarbonsäure, Nitrotricessigsäure und Ethyleniaminotetraacessigsäure sowie Polysparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotriis(methylene phosphonsäure), Ethyleniaminetetrakis(methylene phosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugängliche Polycarboxylate der internationale Patentanmeldung WO 93/16110, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der 35 Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5 000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer ist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylether, wie Vinylmethylether, Vinylester, Ethylen, Propylene und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C_5-C_6 -Carbonsäure und vorzugsweise von einer C_4-C_5 -Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C_4-C_6 -Dicarbonsäure, vorzugsweise einer C_4-C_6 -Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C_1-C_4 -Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Polymere enthalten dabei 50 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Polymere, in denen das Gewichtsverhältnis von (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleat zwischen 1 : 1 und 4 : 1, vorzugsweise zwischen 2 : 1 und 3 : 1 und insbesondere 2 : 1 und 2,5 : 1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylalkofoinsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkyrest, vorzugsweise mit einem C_1-C_6 -Alkyrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrates. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Saccharose.

65 Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in das Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1 000

und 200 000, vorzugsweise zwischen 200 und 50 000 und insbesondere zwischen 3 000 und 10 000 auf Weitere bevorzugte Copolymeren sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 03 320 und DE 44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylature/Acrylatesäure beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere reiner Alkalisalze, eingesetzt.

Derarige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, erfundungsgemäßen Mitteln eingesetzt.

Als wasserlösliche anorganische Buildersubstanzen kommen insbesondere Polyphosphate, vorzugsweise Natratriumtripolyphosphat, in Betracht. Als wasserlösliche, wasserdispersierbare anorganische Buildersubstanzen werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkaliumsilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumsilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teichelförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Körngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindvermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

Geeignete Substitute beziehungsweise Teilsubstitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können.

Die in den erfundungsgemäßen Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO₂ unter 0,95, insbesondere von 1 : 1, bis 1 : 12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na₂O : SiO₂ von 1 : 2 bis 1 : 28. Solche mit einem molaren Verhältnis Na₂O : SiO₂ von 1 : 1,9 bis 1 : 2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na₂Si₂O₅_{x-1} · y H₂O eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x, 2, 3 oder 4 sind. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumsilikate (Na₂Si₂O₅ · y H₂O) bevorzugt, wobei β-Natriumsilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. δ-Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 04/238 809 oder JP 04/260 610 hergestellt werden. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0 452 428 beschrieben, können in erfundungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfundungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikat mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder EP 0 293 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfundungsgemäßer Mittel eingesetzt. In einer bevorzugten Ausgestaltung erfundungsgemäßer Mittel setzt man ein granulares Compound aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es zum Beispiel in der internationalen Patentanmeldung WO 93/22592 beschrieben ist oder wie es zum Beispiel unter dem Namen Nabion® 15 im Handel erhältlich ist. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkaliumsilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfrei Aktivsubstanz, vorzugsweise 1 : 10 bis 1 : 1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphen Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1 : 2 bis 2 : 1 und insbesondere 1 : 1 bis 2 : 1.

Buildersubstanzen sind in den erfundungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten, während die erfundungsgemäßen Desinfektionsmittel vorzugsweise frei von den lediglich die Komponenten der Wasserhärtte komplexierenden Buildersubstanzen sind und bevorzugt nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, an schwermetallkomplexbildenden Stoffen, vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Aminopolycarbonsäuren, Aminopolyphosphonsäuren und Hydroxypyrophosphonsäuren und deren wasserlöslichen Salzen sowie deren Gemische, enthalten.

Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Culinasen, Amylase, Pullulanase, Cellulase, Hemicellulase, Xylanase, Oxidasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* oder *Pseudomonas cepacia* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in der europäischen Patentschrift EP 0 564 476 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllesubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfundungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und

Desinfektionsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten.

Zu den in den erfundungsgemäßem Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wasserlösliche Lösungsmittel sind in den erfundungsgemäßem Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln vorzugsweise nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

Zur Einstellung einer gewünschten Säure durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfundungsgemäßem Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Apfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfundungsgemäßem Mitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

Zu den für den Einsatz in erfundungsgemäßem Mitteln, insbesondere solchen für die Wäsche von Textilien, in Frage kommenden Farbbürtterlagenträgern gehören insbesondere Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylimidazol, polymere N-Oxide wie Poly-(vinylimidino-N-oxid) und Copolymer von Vinylpyrrolidon mit Vinylimidazol.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der harten Oberfläche und insbesondere von der Textilfaser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Stärke, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich anderer als die obengenannten Stärkederivate verwenden, zum Beispiel Aldehydstärken.

Bevorzugt werden Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkycellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostibenzidulfosforsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triaziin-6-amino)trilben-2,2'-disulfonäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Melaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen.

Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryl anwesend sein, zum Beispiel die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4-(2-sulfostyryl)-diphenyl. Auch Gemische der vorgenannten optischen Aufheller können verwendet werden.

In besonderem Einsatz in maschinellen Wasch- und Reinigungsverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schaumminhibitoren zuzusetzen. Als Schaumminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₂-C₁₈-Fettäuren aufweisen. Geeignete nichtionidartige Schaumminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeinen, gegebenenfalls silanierter Kieselgur sowie Paraffine, Wachs, Mikrokristallinwachs und deren Gemische mit silanierter Kieselgur oder Bisfettacrylatesiloxanen. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schaumminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikon, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schaumminhibitoren, insbesondere Silikon- oder Paraffin-haltige Schaumminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylenendiamin bevorzugt.

In erfundungsgemäßem Reinigungsmittel für Geschirr können außerdem Wirkstoffe zur Vermeidung des Anlaufs von Gegenständen aus Silber, sogenannte Silberkorrosionsschutzmittel, eingesetzt werden. Bevorzugt Silberkorrosionsschutzmittel sind organische Disulfide, zweierlei Phenole, dreierlei Phenole, Cobalt-, Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium- oder Cerasalte und/oder -komplexe, in denen die gesamten Metalle in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

Die Herstellung erfundungsgemäßem fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Spritztrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Persauerstoffverbindung und Bleichaktivator gegebenenfalls später zugesetzt werden.

Zu der Herstellung erfundungsgemäßem Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein aus der europäischen Patentschrift EP 486 592 bekannte, einen Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Erfundungsgemäß Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel in Form wässriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einem automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt. In einer bevorzugten Ausführung von Mitteln für die insbesondere maschinelle Reinigung von Geschirr sind diese tablettenförmig und können in Anlehnung an die in den europäischen Patentschriften EP 0 579 659 und EP 0 591 282 offenbarten Verfahren hergestellt werden.

Beispiele

65

Beispiel 1

Trans,trans-1,4-Diacetoxy-1,3-butadien (DAB; bezogen von der Firma Fluka), N,N,N',N'-Tetraacetyläthylen-

diamin (TAED) und Natrium-n-nonanoylbenzolsulfonat (n-NOBS) wurden bei 30°C und pH 10 auf ihre Bleichwirkung untersucht. Dazu wurden 100 ml einer Waschlauge, enthaltend in 5 l (Rest destilliertes Wasser) 2,5 g Natriumalkylbenzolsulfonat, 2 g Fettsäkylethoxylat, 10 g Natriumtripolyphosphat, 1,5 g Natriumsulfat, 7,5 g Natriumsulfat, 17,5 g CaCl₂-Dihydrat, 0,48 g MgCl₂-Hexahydrat, 12,5 g Natriumpidophosphat-Dekahydrat und 20 ml Isopropanol mit 2 ml Rotwein, 138 mg Natriumperborat-Monohydrat und mit jeweils 18 mg an zu testenden Aktivator versetzt und 30 Minuten bei der genannten Temperatur gehalten. In der nachfolgenden Tabelle 1 ist die unter diesen Bedingungen bestimmte Entfärbungsleistung, ausgedrückt in Relation zum Extinktionswert für die lediglich mit Rotwein versetzte Waschlauge (entsprechend 0% Entfärbung), wobei als Nullwert (entsprechend 100% Entfärbung) der Extinktionswert der reinen Waschlauge gilt, angegeben. Man erkennt, daß der erfahrungsgemäß verwendete Bleichaktivator DAB eine Entfärbungsleistung aufweist, die weit über denjenigen bekannter Aktivatoren liegt.

Tabelle 1

Bleichleistung

5

10

15

20

25

30

35

40

50

55

60

65

Aktivator	Entfärbung [%]
TAED	29
n-NOBS	25
DAB	38

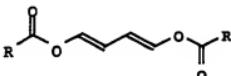
Patentansprüche

1. Verwendung von trans,trans-1,4-Diacyloxy-1,3-butadienen als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen.

2. Verwendung von trans,trans-1,4-Diacyloxy-1,3-butadienen zum Bleichen von Farbanschmutzungen beim Waschen von Textilien, insbesondere in wässriger, tensidhaltiger Flotte.

3. Verwendung von trans,trans-1,4-Diacyloxy-1,3-butadienen in Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, zum Bleichen von gefärbten Anschmutzungen.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das trans,trans-1,4-Diacyloxy-1,3-butadien aus den Verbindungen nach Formel (I).



(I)

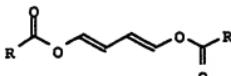
45

in der R für Wasserstoff, einen Aryl-, Alkyl-, Alkenyl- oder Cycloalkylrest mit 1 bis 17 C-Atomen steht, sowie deren Gemischen ausgewählt wird.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verbindung nach Formel I der Rest R Phenyl, C₁-bis C₁₁-Alkyl oder 9-Decenyl ist.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die zu aktivierende Persauerstoffverbindung aus der Gruppe umfassend organische Persäuren, Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische ausgewählt wird.

7. Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es ein trans,trans-1,4-Diacyloxy-1,3-butadien, ausgewählt aus den Verbindungen nach Formel (I).



(I)

60

65

in der R für Wasserstoff, einen Aryl-, Alkyl-, Alkenyl- oder Cycloalkylrest mit 1 bis 17 C-Atomen steht, sowie deren Gemischen, enthält.

DE 196 16 767 A1

8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,2 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% Bleichaktivator gemäß Formel I enthält.

9. Mittel nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 8 bis 30 Gew.-% anionisches und/oder nichtionisches Tensid, bis zu 60 Gew.-%, insbesondere 5 bis 40 Gew.-% Buildersubstanz, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 2 Gew.-%, Enzym, bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 6 bis 20 Gew.-%, organisches Lösungsmittel aus der Gruppe umfassend Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen, sowie deren Gemische und die aus diesen Verbindungsklassen ableitbaren Ether und bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 1,2 bis 15 Gew.-% pH-Regulator enthält.

10. Mittel nach Anspruch 7 oder 8 zur insbesondere maschinellen Reinigung von Geschirr, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 8 bis 15 Gew.-% Tensid enthält.

11. Desinfektionsmittel nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Tensid und/oder antimikrobielle Zusatzstoffe in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, enthält.

12. Desinfektionsmittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich zu den genannten Bestandteilen 0,5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% Persauerstoffverbindung, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische, enthält.

13. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich zu den genannten Bestandteilen bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% Persauerstoffverbindung enthält.

14. Verfahren zur Aktivierung von Persauerstoffverbindungen unter Einsatz eines trans,trans-1,4-Diacyloxy-1,3-butadien-Bleichaktivators.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Enol Esters as Bleach Activators for Detergents

This invention relates to the use of hydrophilically substituted enol esters as bleach activators for activating peroxygen compounds, more particularly for bleaching colored stains in the washing of textiles, and to detergents, cleaners and disinfectants containing such bleach activators.

5 Inorganic peroxygen compounds, more particularly hydrogen peroxide, and solid peroxygen compounds which dissolve in water with elimination of hydrogen peroxide, such as sodium perborate and sodium carbonate perhydrate, have long been used as oxidizing agents for disinfecting and bleaching purposes. In dilute solutions, the oxidizing effect of these
10 substances depends to a large extent on the temperature. For example, with H₂O₂ or perborate in alkaline bleaching liquors, sufficiently rapid bleaching of soiled textiles is only achieved at temperatures above about 80°C. At lower temperatures, the oxidizing effect of the inorganic peroxygen compounds can be improved by addition of so-called bleach activators which are
15 capable of forming peroxycarboxylic acids under the described perhydrolysis conditions and for which numerous proposals, above all from the classes of N- or O-acyl compounds, for example polyacylated alkylene diamines, more particularly tetraacetyl ethylenediamine, acylated glycolurils, more particularly tetraacetyl glycoluril, N-acylated hydantoins, hydrazides, triazoles, hydro-
20 triazines, urazoles, diketopiperazines, sulfuryl amides and cyanurates, also carboxylic anhydrides, more particularly phthalic anhydride, carboxylic acid esters, more particularly sodium nonanoyloxybenzenesulfonate, sodium isononanoyloxybenzenesulfonate, O-acylated sugar derivatives, such as pentaacetyl glucose, and N-acylated lactams, such as N-benzoyl caprolactam, can be found in the literature. By adding these substances, the
25 bleaching effect of aqueous peroxide liquors can be increased to such an extent that substantially the same effects are obtained at temperatures of only

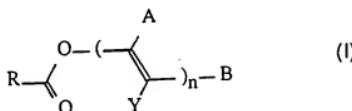
60°C as are obtained with the peroxide liquor alone at 95°C.

In the search for energy-saving washing and bleaching processes, operating temperatures well below 60°C and, more particularly, below 45°C down to the temperature of cold water have acquired increasing significance in recent years.

At these low temperatures, there is generally a discernible reduction in the effect of known activator compounds. Accordingly, there has been no shortage of attempts to develop more effective activators for this temperature range although the results achieved thus far have not been convincing.

The use of enol esters optionally bearing C₁₋₅ alkyl or C₂₋₄ alkenyl groups at the enolic double bond as bleach activators is recommended in European patent applications EP 0 092 932 A1 and EP 0 122 763 A2. It has now surprisingly been found that enol esters bearing at least one hydrophilic group have a distinctly stronger bleach-activating effect.

Accordingly, the present invention relates to the use of compounds corresponding to general formula I:



in which R represents hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms, n is a number of 1 to 8, A, B and Y independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms or a hydrophilic group selected from -SO₃H, -OSO₃H, -PO(OH)₂, -OPO(OH)₂, -CO₂H and anions thereof and -N⁺R¹R²R³X⁻, where R¹, R² and R³ independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms and X⁻ represents a charge-equalizing anion, with the proviso that at least one of the substituents A, B or Y in the molecule is one

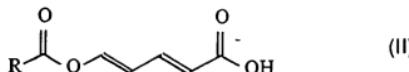
of the hydrophilic groups mentioned,
as activators for peroxygen compounds, more particularly inorganic
peroxygen compounds, in oxidizing, washing, cleaning or disinfecting
solutions.

5 Preferred compounds corresponding to formula (I) are those in which
R represents phenyl, C₁₋₁₁ alkyl, 9-decanyl and mixtures thereof, the alkyl
groups being linear or branched. Among the compounds corresponding to
formula (I) with linear alkyl groups R, those containing 1 to 9 carbon atoms
in the alkyl chain R are particularly preferred.

10 A preferred embodiment of the invention is characterized by the use
of mixtures of compounds I yielding different peroxycarboxylic acids, more
particularly those yielding optionally substituted perbenzoic acid and/or
peroxocarboxylic acids containing 1 to 5 and, more particularly, 2 to 4 carbon
atoms under perhydrolysis conditions, with those yielding linear or branched-
15 chain peroxycarboxylic acids containing 6 to 18 and, more particularly, 7 to
12 carbon atoms under perhydrolysis conditions. For use in particulate
detergents, cleaners and disinfectants, the compounds of formula I to be used
in accordance with the invention are preferably solid at room temperature.

20 The hydrophilic groups, of which at least one is present in the enol
esters to be used in accordance with the invention, are selected from the
sulfonate, sulfate, phosphonate, phosphate and carboxylate groups, which
may also be present in protonated form, and the ammonium groups. If the
anionic groups mentioned are present, counter-cations, preferably alkali
metal ions, such as sodium, potassium and/or lithium ions, are present. If an
25 ammonium group is present, charge-equalizing anions X⁻, preferably halides,
such as chloride, bromide, iodide and/or fluoride, are present.

Preferred representatives of the compounds corresponding to general
formula I include the enol esters derived from the enol form of glutaconic acid
monoaldehyde which correspond to general formula II:



5 and the enol esters derived from the enol form of phenylpyruvic acid which correspond to general formula III:

10



where R is as defined above and of which the carboxyl group may also be present in salt form.

15 The compounds to be used in accordance with the invention may be obtained by the methods known from the Articles by R. Schmidt and A. Wagner in *Synthesis 1982, pages 958 et seq* and Y. Chigata, M. Masaki and M. Ohta in *Bull. Chem. Soc. Jpn. 42 (1969), pages 224 et seq* or similar methods.

20 The compounds corresponding to formula I are preferably used for bleaching colored stains in the washing of textiles, particularly in a water-based surfactant-containing liquor. The expression "bleaching of colored stains" is meant to be interpreted in its broadest sense and encompasses both the bleaching of soil present on the textiles, the bleaching of soil detached from the textiles and present in the wash liquor and the oxidative 25 destruction of textile dyes present in the wash liquor - which are detached from textiles under the washing conditions - before they can be absorbed by differently colored textiles.

30 In another preferred embodiment, the present invention relates to the use of compounds corresponding to formula I in cleaning solutions for hard surfaces, more particularly for crockery, for bleaching colored stains. In this

case, too, the term "bleaching" applies both to the bleaching of soil, particularly tea, present on the hard surface and to the bleaching of soil suspended in the dishwashing liquor after detachment from the hard surface.

The present invention also relates to detergents, cleaners and disinfectants containing a compound corresponding to formula I as bleach activator and to a process for activating peroxygen compounds using a compound corresponding to formula I.

In the process according to the invention and in the use according to the invention, the compounds corresponding to formula I may be used as activators anywhere where a particular increase in the oxidizing effect of inorganic peroxygen compounds at low temperatures is required, for example in the bleaching of textiles, hair or hard surfaces, in the oxidation of organic or inorganic intermediates and in disinfection.

The use according to the invention essentially comprises creating conditions under which a peroxygen compound and a compound corresponding to formula I can react with one another with a view to obtaining products with a stronger oxidizing effect. Such conditions prevail in particular when both reactants meet in an aqueous solution. This can be achieved by separately adding the peroxygen compound and the bleach activator to a solution optionally containing a detergent or cleaner. In one particularly advantageous embodiment, however, the process according to the invention is carried out using a detergent, cleaner or disinfectant according to the invention which contains the bleach activator corresponding to formula I and optionally a peroxidic oxidizing agent. The peroxygen compound may even be separately added to the washing, cleaning or disinfecting solution as such or preferably in the form of an aqueous solution or suspension in cases where a peroxygen-free formulation is used.

The conditions can be widely varied according to the application envisaged. Thus, besides purely aqueous solutions, mixtures of water and suitable organic solvents may serve as the reaction medium. The quantities

of peroxygen compounds used are generally selected so that the solutions contain between 10 ppm and 10% of available oxygen and preferably between 50 and 5000 ppm of available oxygen. The quantity of bleach activator corresponding to formula I used is also determined by the particular application envisaged. Depending on the required degree of activation, the bleach activator corresponding to formula I to be used in accordance with the invention is used in such a quantity that 0.03 mole to 1 mole and preferably 0.1 mole to 0.5 mole of bleach activator is used per mole of peroxygen compound, although quantities above and below these limits may be used in special cases.

A detergent, cleaner or disinfectant according to the invention preferably contains 0.2% by weight to 30% by weight and, more particularly, 1% by weight to 20% by weight of bleach activator corresponding to formula I in addition to typical ingredients compatible with the bleach activator. The activating substances to be used in accordance with the invention may be adsorbed onto supports and/or encapsulated in shell-forming substances by methods known in principle.

In addition to the bleach activator corresponding to formula I to be used in accordance with the invention, the detergents, cleaners and disinfectants according to the invention, which may be present in the form of - in particular - powder-form solids, in the form of post-compacted particles or in the form of homogeneous solutions or suspensions, may in principle contain any known ingredients typically encountered in such formulations. In particular, the detergents and cleaners according to the invention may contain builders, surfactants, organic and/or in particular inorganic peroxygen compounds, water-miscible organic solvents, enzymes, sequestering agents, electrolytes, pH regulators and other auxiliaries, such as optical brighteners, redeposition inhibitors, dye transfer inhibitors, foam regulators, additional peroxygen activators, dyes and perfumes.

In addition to the ingredients mentioned thus far, a disinfectant

according to the invention may contain typical antimicrobial agents to enhance its disinfecting effect on special germs. Antimicrobial additives of the type in question are present in the disinfectants according to the invention in quantities of preferably up to 10% by weight and, more preferably, in quantities of 0.1% by weight to 5% by weight.

Typical compounds which form peroxy carboxylic acids under perhydrolysis conditions, as mentioned at the beginning, and/or typical bleach-activating transition metal complexes may be used in addition to the bleaching activators corresponding to formula I to be used in accordance with the invention.

Suitable peroxygen compounds are, in particular, organic peracids or peracidic salts of organic acids, such as phthalimidopercaproic acid, perbenzoic acid or salts of diperdodecanedioic acid, hydrogen peroxide and inorganic salts which give off hydrogen peroxide under the washing or cleaning conditions, such as perborate, percarbonate and/or persilicate. If solid peroxygen compounds are to be used, they may be employed in the form of powders or granules which may even be coated by methods known in principle. The peroxygen compounds may be added to the wash or cleaning liquor as such or in the form of preparations containing them in which, basically, any typical ingredients of detergents, cleaners or disinfectants may be present. In one particularly preferred embodiment, alkali metal percarbonanate, alkali metal perborate monohydrate or hydrogen peroxide is used in the form of an aqueous solution containing 3% by weight to 10% by weight of hydrogen peroxide. If a detergent or cleaner according to the invention contains peroxygen compounds, the peroxygen compounds are present in quantities of preferably up to 50% by weight and more particularly from 5% by weight to 30% by weight whereas the disinfectants according to the invention contain preferably from 0.5% by weight to 40% by weight and more preferably from 5% by weight to 20% by weight of peroxygen compounds.

The formulations according to the invention may contain one or more

surfactants, more particularly anionic surfactants, nonionic surfactants and mixtures thereof. Suitable nonionic surfactants are, in particular, alkyl glycosides and ethoxylation and/or propoxylation products of alkyl glycosides or linear or branched alcohols containing 12 to 18 carbon atoms in the alkyl

5 group and 3 to 20 and preferably 4 to 10 alkyl ether groups. Corresponding ethoxylation and/or propoxylation products of N-alkylamines, vicinal diols, fatty acid esters and fatty acid amides corresponding to the long-chain alcohol derivatives mentioned in regard to the alkyl moiety and of alkyl-phenols containing 5 to 12 carbon atoms in the alkyl group may also be used.

10 Suitable anionic surfactants are, in particular, soaps and those which contain sulfate or sulfonate groups preferably having alkali metal ions as cations. Preferred soaps are the alkali metal salts of saturated or unsaturated fatty acids containing 12 to 18 carbon atoms. Fatty acids such as these need not even be completely neutralized for use in accordance with the invention.

15 Suitable surfactants of the sulfate type include salts of sulfuric acid semi-esters of fatty alcohols containing 12 to 18 carbon atoms and sulfation products of the nonionic surfactants mentioned with a low degree of ethoxylation. Suitable surfactants of the sulfonate type include linear alkylbenzenesulfonates containing 9 to 14 carbon atoms in the alkyl moiety, 20 alkanesulfonates containing 12 to 18 carbon atoms and olefin sulfonates containing 12 to 18 carbon atoms, which are formed in the reaction of corresponding monoolefins with sulfur trioxide, and also α -sulfofatty acid esters which are formed in the sulfonation of fatty acid methyl or ethyl esters.

Surfactants such as these are present in the cleaners or detergents according to the invention in quantities of, preferably, 5% by weight to 50% by weight and, more preferably, 8% by weight to 30% by weight while the disinfectants according to the invention and machine dishwashing detergents according to the invention preferably contain 0.1% by weight to 20% by weight and, more preferably, 0.2% by weight to 5% by weight of surfactants.

30 A formulation according to the invention preferably contains at least

one water-soluble and/or water-insoluble, organic and/or inorganic builder. Water-soluble organic builders include polycarboxylic acids, more particularly citric acid and sugar acids, monomeric and polymeric aminopolycarboxylic acids, more particularly methyl glycine diacetic acid, nitrilotriacetic acid and 5 ethylenediamine tetraacetic acid, and polyaspartic acid, polyphosphonic acids, more particularly aminotris-(methylenephosphonic acid), ethylenediamine tetrakis(methylenephosphonic acid) and 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid, polymeric hydroxy compounds, such as dextrin, and polymeric (poly)carboxylic acids, more particularly the polycarboxylates 10 obtainable by oxidation of polysaccharides or dextrans according to International patent application WO 93/16110, International patent application WO 92/18542 or European patent EP 0 232 202, polymeric acrylic acids, methacrylic acids, maleic acids and copolymers thereof which may also contain small amounts of polymerizable substances with no carboxylic acid 15 functionality in copolymerized form. The relative molecular weight of the homopolymers of unsaturated carboxylic acids is generally in the range from 5,000 to 200,000 while the relative molecular weight of the copolymers is between 2,000 and 200,000 and preferably between 50,000 and 120,000, based on free acid. A particularly preferred acrylic acid/maleic acid 20 copolymer has a relative molecular weight of 50,000 to 100,000. Suitable, albeit less preferred, compounds of this class are copolymers of acrylic acid or methacrylic acid with vinyl ethers, such as vinyl methyl ethers, vinyl esters, ethylene, propylene and styrene, in which the acid makes up at least 50% by weight of the copolymer. Other suitable water-soluble organic builders are 25 terpolymers which contain two unsaturated acids and/or salts thereof as monomers and vinyl alcohol and/or an esterified vinyl alcohol or a carbohydrate as the third monomer. The first acidic monomer or its salt is derived from a monoethylenically unsaturated C₃₋₈ carboxylic acid and preferably from a C₃₋₄ monocarboxylic acid, more particularly from (meth)acrylic acid. The second acidic monomer or its salt may be a derivative of a C₄₋₈ dicarboxylic 30

acid, maleic acid being particularly preferred, and/or a derivative of an allylsulfonic acid substituted in the 2-position by an alkyl or aryl group. Polymers such as these may be produced in particular by the processes described in German patent DE 42 21 381 and in German patent application

5 DE 43 00 772 and generally have a relative molecular weight in the range from 1,000 to 200,000. Other preferred copolymers are the copolymers which are described in German patent applications DE 43 03 320 and DE 44 17 734 and which preferably contain acrolein and acrylic acid/acrylic acid salts or
10 vinyl acetate as monomers. The organic builders may be used in the form of aqueous solutions, preferably 30 to 50% by weight aqueous solutions, particularly for the production of liquid formulations. All the acids mentioned are generally used in the form of their water-soluble salts, more particularly their alkali metal salts.

15 If desired, organic builders of the type in question may be present in quantities of up to 40% by weight, more particularly in quantities of up to 25% by weight and preferably in quantities of 1% by weight to 8% by weight. Quantities near the upper limit mentioned are preferably used in paste-form or liquid, more particularly water-containing, formulations according to the invention.

20 Particularly suitable water-soluble inorganic builders are polyphosphates, preferably sodium tripolyphosphate. Particularly suitable water-insoluble, water-dispersible inorganic builders are crystalline or amorphous alkali metal aluminosilicates used in quantities of up to 50% by weight and preferably in quantities of not more than 40% by weight and, in liquid
25 formulations, particularly in quantities of 1% by weight to 5% by weight. Of these inorganic builders, detergent-range crystalline sodium aluminosilicates, more particularly zeolite A, P and optionally X, are preferred. Quantities approaching the upper limit mentioned are preferably used in solid particulate formulations. Suitable aluminosilicates contain in particular no particles larger
30 than 30 µm in size, at least 80% by weight preferably consisting of particles

below 10 µm in size. Their calcium binding capacity, which may be determined in accordance with German patent DE 24 12 837, is generally in the range from 100 to 200 mg CaO per gram.

Suitable substitutes or partial substitutes for the aluminosilicate

5 mentioned are crystalline alkali metal silicates which may be present either on their own or in the form of a mixture with amorphous silicates. The alkali metal silicates suitable for use as builders in the formulations according to the invention preferably have a molar ratio of alkali metal oxide to SiO₂ of less than 0.95:1 and, more particularly, from 1:1.1 to 1:12 and may be present in
10 amorphous or crystalline form. Preferred alkali metal silicates are the sodium silicates, more particularly the amorphous sodium silicates, with a molar Na₂O:SiO₂ ratio of 1:2 to 1:2.8. Those with a molar Na₂O:SiO₂ ratio of 1:1.9 to 1:2.8 may be produced by the process according to European patent application EP 0 425 427. Preferred crystalline silicates, which may be present
15 either on their own or in the form of a mixture with amorphous silicates, are crystalline layer silicates with the general formula Na₂Si_xO_{2x+1}·yH₂O, where x - the so-called modulus - is a number of 1.9 to 4 and y is a number of 0 to 20, preferred values for x being 2, 3 or 4. Crystalline layer silicates which correspond to this general formula are described, for example, in
20 European patent application EP 0 164 514. Preferred crystalline layer silicates are those in which x in the general formula mentioned assumes a value of 2 or 3. Both β- and δ-sodium disilicates (Na₂Si₂O₅·yH₂O) are particularly preferred, β-sodium disilicate being obtainable, for example, by the process described in International patent application WO 91/08171. δ-
25 Sodium silicates with a modulus of 1.9 to 3.2 may be produced in accordance with Japanese patent applications JP 04/238 809 or JP 04/260 610. Substantially water-free crystalline alkali metal silicates corresponding to the above general formula, in which x is a number of 1.9 to 2.1, obtainable from amorphous alkali metal silicates as described in European patent applications
30 EP 0 548 599, EP 0 502 325 and EP 0 452 428, may also be used in the

formulations according to the invention. Another preferred embodiment of formulations according to the invention uses a crystalline sodium layer silicate with a modulus of 2 to 3 obtainable from sand and soda by the process according to European patent application EP 0 436 835. Crystalline sodium silicates with a modulus of 1.9 to 3.5 obtainable by the processes according to European patents EP 0 164 552 and/or EP 0 293 753 are used in another preferred embodiment of the formulations according to the invention. Another preferred embodiment of the formulations according to the invention is characterized by the use of the granular compound of alkali metal silicate and alkali metal carbonate which is described for example in International patent application WO 95/22592 or which is commercially obtainable, for example, under the name Nabion®15. If alkali metal aluminosilicate, particularly zeolite, is present as an additional builder, the ratio by weight of aluminosilicate to silicate, expressed as water-free active substances, is preferably from 1:10 to 10:1. In formulations containing both amorphous and crystalline alkali metal silicates, the ratio by weight of amorphous alkali metal silicate to crystalline alkali metal silicate is preferably 1:2 to 2:1 and, more preferably, 1:1 to 2:1.

Builders are present in the detergents or cleaners according to the invention in quantities of, preferably, up to 60% by weight and, more preferably, from 5% by weight to 40% by weight while the disinfectants according to the invention are preferably free from the builders which only complex the components of water hardness and contain preferably no more than 20% by weight and, more preferably, from 0.1% by weight to 5% by weight of heavy metal complexing agents, preferably from the group consisting of aminopolycarboxylic acids, aminopolyphosphonic acids and hydroxypolyphosphonic acids and water-soluble salts and mixtures thereof.

Enzymes suitable for use in the detergents/cleaners/disinfectants are enzymes from the class of proteases, lipases, cutinases, amylases, pullulanases, cellulases, hemicellulases, xylanases, oxidases and peroxy-

dases and mixtures thereof. Particularly suitable enzymes are those obtained from fungi or bacteria, such as *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* or *Pseudomonas cepacia*. As described for example in European patent EP 0 564 476 or in International patent application WO 94/23005, the enzymes optionally used may be adsorbed onto supports and/or encapsulated in shell-forming substances to protect them against premature inactivation. They are added to the detergents, cleaners and disinfectants according to the invention in quantities of preferably up to 5% by weight and, more preferably, between 0.2% by weight and 2% by weight.

Organic solvents suitable for use in the formulations according to the invention, particularly where they are present in liquid or paste-like form, include alcohols containing 1 to 4 carbon atoms, more particularly methanol, ethanol, isopropanol and tert.butanol, diols containing 2 to 4 carbon atoms, more particularly ethylene glycol and propylene glycol, and mixtures thereof and the ethers derived from compounds belonging to the classes mentioned above. Water-miscible solvents such as these are present in the detergents, cleaners and disinfectants according to the invention in quantities of preferably not more than 30% by weight and, more preferably, in quantities of 6% by weight to 20% by weight.

To establish a desired pH value which is not automatically adjusted by the mixture of the other components, the formulations according to the invention may contain system-compatible and ecologically compatible acids, more particularly citric acid, acetic acid, tartaric acid, malic acid, lactic acid, glycolic acid, succinic acid, glutaric acid and/or adipic acid, and mineral acids, more particularly sulfuric acid, or bases, more particularly ammonium or alkali metal hydroxides. pH regulators such as these are present in the formulations according to the invention in quantities of preferably not more than 20% by weight and, more preferably, between 1.2% by weight and 17% by weight.

Dye transfer inhibitors suitable for use in formulations according to the invention, especially laundry detergents, include in particular polyvinyl pyrrolidones, polyvinyl imidazoles, polymeric N-oxides, such as poly(vinylpyridine-N-oxide) and copolymers of vinyl pyrrolidone with vinyl imidazole.

The function of redeposition inhibitors is to keep the soil detached from the hard surface and especially from the textile fibers suspended in the wash liquor. Suitable redeposition inhibitors are water-soluble, generally organic colloids, for example starch, glue, gelatine, salts of ether carboxylic acids or ether sulfonic acids of starch or cellulose or salts of acidic sulfuric acid esters of cellulose or starch. Water-soluble polyamides containing acidic groups are also suitable for this purpose. Other starch derivatives than those mentioned above, for example aldehyde starches, may also be used. However, cellulose ethers, such as carboxymethyl cellulose (Na salt), methyl cellulose, hydroxyalkyl cellulose, and mixed ethers, such as methyl hydroxyethyl cellulose, methyl hydroxypropyl cellulose, methyl carboxymethyl cellulose and mixtures thereof, may also be used, for example in quantities of 0.1 to 5% by weight, based on the formulation.

The formulations may contain derivatives of diaminostilbene disulfonic acid or alkali metal salts thereof as optical brighteners. Suitable optical brighteners are, for example, salts, of 4,4'-bis-(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)-stilbene-2,2'-disulfonic acid or compounds of similar composition which contain a diethanolamino group, a methylamino group, an anilino group or a 2-methoxyethylamino group instead of the morpholino group. Brighteners of the substituted diphenyl styryl type, for example alkali metal salts of 4,4'-bis-(2-sulfostyryl)-diphenyl, 4,4'-bis-(4-chloro-3-sulfostyryl)-diphenyl or 4-(4-chlorostyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyl, may also be present. Mixtures of the brighteners mentioned above may also be used.

Where the formulations are used in machine washing and cleaning processes, it can be of advantage to add typical foam inhibitors to them.

Suitable foam inhibitors are, for example, soaps of natural or synthetic origin with a high percentage content of C₁₈₋₂₄ fatty acids. Suitable non-surface-active foam inhibitors are, for example, organopolysiloxanes and mixtures thereof with microfine, optionally silanized silica and also paraffins, waxes,
5 microcrystalline waxes and mixtures thereof with silanized silica or bis-fatty acid alkylene diamides. Mixtures of various foam inhibitors, for example mixtures of silicones, paraffins or waxes, are also used with advantage. The foam inhibitors, more particularly silicone- and/or paraffin-containing foam inhibitors, are preferably fixed to a granular water-soluble or water-dispersible
10 support. Mixtures of paraffins and bis-stearyl ethylenediamides are particularly preferred.

Dishwashing detergents according to the invention may additionally contain chemicals to prevent silverware from tarnishing, so-called silver corrosion inhibitors. Preferred silver corrosion inhibitors are organic
15 disulfides, dihydric phenols, trihydric phenols, optionally alkyl- or aminoalkyl-substituted triazoles, such as benzotriazole, and cobalt, manganese, titanium, zirconium, hafnium, vanadium or cerium salts and/or complexes in which the metals mentioned are present with one of the oxidation numbers II, III, IV, V or VI.

20 The production of solid formulations according to the invention does not involve any difficulties and may be carried out by methods known in principle, for example by spray drying or granulation, the peroxygen compound and bleach activator optionally being added later. To produce formulations according to the invention with high bulk density, more particularly in the range from 650 g/l to 950 g/l, a process comprising an
25 extrusion step known from European patent EP 486 592 is preferably applied. Detergents, cleaners or disinfectants according to the invention in the form of aqueous solutions or solutions containing other typical solvents are produced with particular advantage simply by mixing the ingredients which
30 may be introduced into an automatic mixer either as such or in the form of a

solution. In one preferred embodiment of machine dishwashing formulations, the formulations are produced in the form of tablets by the processes disclosed in European patents EP 0 579 659 and EP 0 591 282.

5

Examples

Phenylpyruvic acid acetate according to the invention (B1; see general formula III, R = CH₃) prepared from phenylpyruvic acid and acetic anhydride by R. Schmidt and A. Wagner's method, as described in Synthesis 982, pages 958 et seq, and for comparison N,N,N',N'-tetraacetyl ethylenediamine (C1; TAED), sodium-n-nonanoyloxybenzenesulfonate (C2; n-NOBS) and the enol ester isopropenyl nonanoate which does not correspond to the invention (C3) were tested for their bleaching effect at 30°C/pH 10. To this end, 2 ml of red wine, 138 mg of sodium perborate monohydrate and the quantity of activator shown in the following Table (= active oxygen, based on the peroxocarboxylic acid formed) were added to 100 ml of a wash liquor containing in 5 l (rest distilled water) 2.5 g of sodium alkylene benzene-sulfonate, 2 g of fatty alkyl ethoxylate, 10 g of sodium tripolyphosphate, 1.5 g of sodium silicate, 7.5 g of sodium sulfate, 1.75 g of CaCl₂ dihydrate, 0.48 g of MgCl₂ hexahydrate, 12.5 g of sodium diphosphate decahydrate and 20 ml of isopropanol. The temperature of 30°C was maintained for 30 minutes. Table 1 below shows the decoloring performance determined under these conditions, expressed in relation to the extinction value for the wash liquor containing red wine only (corresponding to 0% decoloring), the zero value (corresponding to 100% decoloring) being the extinction value of the pure wash liquor. It can be seen that the bleach activators used in accordance with the invention have superior decoloring performances to known activators.

Table 1: Bleaching Performance

Activator	Decoloring [%]
B1 (32.5 mg)	31
C1 (18 mg)	30
C2 (53 mg)	25
C3 (31 mg)	18

5 1 g of sodium perborate monohydrate and 0.3 g of the bleach activator
10 to be tested were added to 100 ml of a solution containing 20 mg of morine
per liter of deionized water, which was adjusted to pH 9.5 and kept at that pH
throughout the following period of measurement by means of a pH stat, at a
temperature of 20°C which was also kept constant throughout the period of
measurement. The extinction E of the solution at 400 nm was measured
15 every minute for 30 minutes. Table 2 below shows the percentage decoloration
values D(t) calculated in accordance with the equation $D(t) = [E(0) - E(t)/E(0)] \times 100$.

20 5-Benzoyloxy-2,4-pentadienoic acid (B2; see general formula II, R = phenyl) prepared from 5-benzoyloxy-2,4-pentadienal by Y. Cigata, M. Masaki
and M. Ohta's method, as published in Bull. Chem. Soc. Jpn. **42** (1969),
pages 224 et seq and, for comparison, N,N,N',N'-tetraacetyl ethylenediamine
(C1; TAED), sodium-n-nonanoyloxybenzenesulfonate (C2; n-NOBS) were
tested. The superiority of the bleach activator used in accordance with the
invention is reflected in the results set out in Table 2 below.

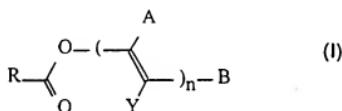
Table 2: Percentage Decoloring as a Function of Time

Activator	Decoloring [%] after		
	5 mins.	15 mins.	25 mins.
B2	21	70	76
C1	4	52	70
C2	4	49	63

CLAIMS

1. The use of compounds corresponding to general formula I:

5

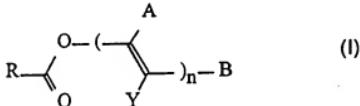


in which R represents hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms, n is a number of 1 to 8, A, B and Y independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms or a hydrophilic group selected from $\text{-SO}_3\text{H}$, $\text{-OSO}_3\text{H}$, -PO(OH)_2 , -OPO(OH)_2 , $\text{-CO}_2\text{H}$ and anions thereof and $\text{-N}^+\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{X}^-$, where R¹, R² and R³ independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms and X⁻ represents a charge-equalizing anion, with the proviso that at least one of the substituents A, B or Y in the molecule is one of the hydrophilic groups mentioned,
 10 as activators for peroxygen compounds, more particularly inorganic peroxygen compounds, in oxidizing, washing, cleaning or disinfecting
 15 solutions.

20

2. The use of compounds corresponding to general formula I:

25



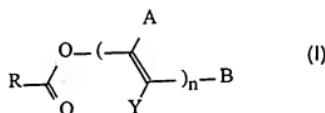
in which R represents hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms, n is a number of 1 to 8, A, B and Y independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms or a hydrophilic group
 30

selected from $-SO_3H$, $-OSO_3H$, $-PO(OH)_2$, $-OPO(OH)_2$, $-CO_2H$ and anions thereof and $-N'R^1R^2R^3X'$; where R^1 , R^2 and R^3 independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms and X' represents a charge-equalizing anion, with the proviso that at least one of the substituents A, B or Y in the molecule is one of the hydrophilic groups mentioned,

for bleaching colored stains in the washing of textiles, particularly in aqueous surfactant-containing liquors.

3. The use of compounds corresponding to general formula I:

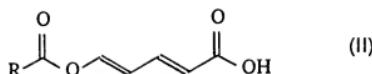
10



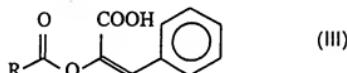
15 in which R represents hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms, n is a number of 1 to 8, A, B and Y independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms or a hydrophilic group selected from $-SO_3H$, $-OSO_3H$, $-PO(OH)_2$, $-OPO(OH)_2$, $-CO_2H$ and anions thereof and $-N'R^1R^2R^3X'$; where R^1 , R^2 and R^3 independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms and X' represents a charge-equalizing anion, with the proviso that at least one of the substituents A, B or Y in the molecule is one of the hydrophilic groups mentioned,

20 in cleaning solutions for hard surfaces, more particularly for crockery, for bleaching colored stains.

25 4. The use claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the the compounds corresponding to general formula I are selected from enol esters corresponding to general formula II:



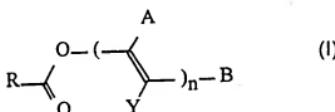
5 5. The use claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the compounds corresponding to general formula I are selected from enol esters corresponding to general formula III:



10 6. The use claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that the substituent R is phenyl, C₁₋₁₁ alkyl or 9-decenyl.

15 7. The use claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that the peroxygen compound to be activated is selected from the group consisting of organic peracids, hydrogen peroxide, perborate and percarbonate and mixtures thereof.

20 8. A detergent, cleaner or disinfectant, characterized in that it contains an enol ester selected from compounds corresponding to general formula (I):



25 in which R represents hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms, n is a number of 1 to 8, A, B and Y independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms or a hydrophilic group selected from -SO₃H, -OSO₃H, -PO(OH)₂, -OPO(OH)₂, -CO₂H and anions

thereof and $-N^+R^1R^2R^3X^-$; where R^1 , R^2 and R^3 independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms and X^- represents a charge-equalizing anion, with the proviso that at least one of the substituents A, B or Y in the molecule is one

5 of the hydrophilic groups mentioned,

and mixtures thereof.

9. A formulation as claimed in claim 8, characterized in that it contains 0.2% by weight to 30% by weight and, more particularly, 1% by weight to 20% by weight of bleach activator corresponding to formula I.

10. 10. A formulation as claimed in claim 8 or 9, characterized in that it contains 5 to 50% by weight and more particularly 8 to 30% by weight of anionic and/or nonionic surfactant, up to 60% by weight and more particularly 5 to 40% by weight of builder, up to 5% by weight and more particularly 0.2 to 2% by weight of enzyme, up to 30% by weight and more particularly 6 to 20% by weight of organic solvent from the group consisting of alcohols containing 1 to 4 carbon atoms, diols containing 2 to 4 carbon atoms and mixtures thereof and ethers derived from these compounds and up to 20% by weight and more particularly 1.2 to 17% by weight of pH regulator.

15. 11. A formulation as claimed in claim 8 or 9, more particularly for machine dishwashing, characterized in that it contains 0.1% by weight to 20% by weight and more particularly 0.2% by weight to 5% by weight of surfactant.

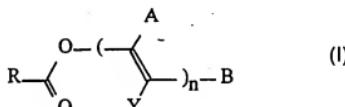
20. 12. A disinfectant as claimed in claim 8 or 9, characterized in that it contains 0.1% by weight to 20% by weight and more particularly 0.2% by weight to 5% by weight of surfactant and/or antimicrobial additives in quantities of up to 10% by weight and more particularly from 0.1% by weight to 5% by weight.

25. 13. A disinfectant as claimed in claim 12, characterized in that, in addition to the ingredients mentioned, it contains 0.5% by weight to 40% by weight and more particularly 5% by weight to 20% by weight of peroxygen compound selected from the group consisting of hydrogen peroxide, perborate and

percarbonate and mixtures thereof.

14. A formulation as claimed in any of claims 8 to 11, characterized in that, in addition to the ingredients mentioned, it contains up to 50% by weight and, more particularly, from 5% by weight to 30% by weight of peroxygen compound.

5 15. A process for activating peroxygen compounds using a compound corresponding to general formula (I):



in which R represents hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms, n is a number of 1 to 8, A, B and Y independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms or a hydrophilic group selected from $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{PO}(\text{OH})_2$, $-\text{OPO}(\text{OH})_2$, $-\text{CO}_2\text{H}$ and anions thereof and $-\text{N}^+\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{X}^-$, where R¹, R² and R³ independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms and X⁻ represents a charge-equalizing anion, with the proviso that at least one of the substituents A, B or Y in the molecule is one of the hydrophilic groups mentioned.

15

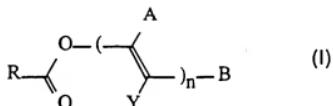
20

Replacement page

CLAIMS

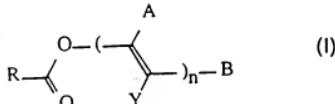
1. The use of compounds corresponding to general formula I:

5



in which R represents hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms, n is a number of 1 to 8, A, B and Y independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms or a hydrophilic group selected from $\text{-SO}_3\text{H}$, $\text{-OSO}_3\text{H}$, -PO(OH)_2 , -OPO(OH)_2 , $\text{-CO}_2\text{H}$ and anions thereof and $\text{-N}^+\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{X}^-$; where R^1 , R^2 and R^3 independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms and X^- represents a charge-equalizing anion, with the proviso that at least one of the substituents A, B or Y in the molecule is one of the hydrophilic groups mentioned,
as activators for peroxygen compounds, more particularly inorganic peroxygen compounds, in oxidizing, washing, cleaning or disinfecting solutions.

2. The use of compounds corresponding to general formula I:



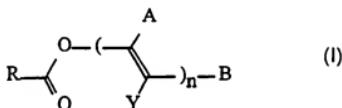
30

in which R represents hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms, n is a number of 1 to 8, A, B and Y independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or

cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms or a hydrophilic group selected from $\text{-SO}_3\text{H}$, $\text{-OSO}_3\text{H}$, -PO(OH)_2 , -OPO(OH)_2 , $\text{-CO}_2\text{H}$ and anions thereof and $\text{-N}^+\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{X}^-$, where R^1 , R^2 and R^3 independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to

5 17 carbon atoms and X⁻ represents a charge-equalizing anion, with the
proviso that at least one of the substituents A, B or Y in the molecule is one
of the hydrophilic groups mentioned,
for bleaching colored stains in the presence of peroxygen compounds, more
particularly inorganic peroxygen compounds, in the washing of textiles,
10 particularly in aqueous surfactant-containing liquors.

3. The use of compounds corresponding to general formula I:



in which R represents hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms, n is a number of 1 to 8, A, B and Y independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or

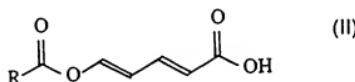
20 cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms or a hydrophilic group selected from $-SO_3H$, $-OSO_3H$, $-PO(OH)_2$, $-OPO(OH)_2$, $-CO_2H$ and anions thereof and $-N^+R^1R^2R^3X^-$; where R^1 , R^2 and R^3 independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms and X^- represents a charge-equalizing anion, with the proviso that at least one of the substituents A, B or Y in the molecule is one of the hydrophilic groups mentioned.

in cleaning solutions for hard surfaces, more particularly for crockery, for bleaching colored stains in the presence of peroxygen compounds, more particularly inorganic peroxygen compounds.

30 4. The use claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the the

compounds corresponding to general formula I are selected from enol esters corresponding to general formula II:

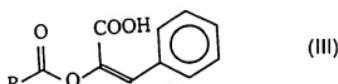
5



10

5. The use claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the compounds corresponding to general formula I are selected from enol esters corresponding to general formula III:

20



15

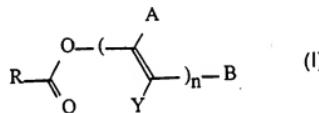
6. The use claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that the substituent R is phenyl, C₁₋₁₁ alkyl or 9-decenyl.

7. The use claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that the peroxygen compound to be activated is selected from the group consisting of organic peracids, hydrogen peroxide, perborate and percarbonate and mixtures thereof.

25

8. A detergent, cleaner or disinfectant, characterized in that, in addition to typical ingredients compatible with the bleach activator, it contains an enol ester selected from compounds corresponding to general formula (I):

25



30

in which R represents hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms, n is a number of 1 to 8, A, B and Y

independently of one another represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms or a hydrophilic group selected from $\text{-SO}_3\text{H}$, $\text{-OSO}_3\text{H}$, -PO(OH)_2 , -OPO(OH)_2 , $\text{-CO}_2\text{H}$ and anions thereof and $\text{-N}^+\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{X}^-$, where R^1 , R^2 and R^3 independently of one another

5 represent hydrogen, an aryl, alkyl, alkenyl or cycloalkyl group containing 1 to 17 carbon atoms and X^- represents a charge-equalizing anion, with the proviso that at least one of the substituents A, B or Y in the molecule is one of the hydrophilic groups mentioned,
and mixtures thereof.